

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-356617

(P2002-356617A)

(43)公開日 平成14年12月13日(2002. 12. 13)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード*(参考) |
|--------------------------|------|---------------|------------|
| C 0 8 L 83/04 | | C 0 8 L 83/04 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 G 77/04 | | C 0 8 G 77/04 | 4 J 0 3 5 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-163189(P2001-163189)

(22)出願日 平成13年 5 月30日(2001. 5. 30)

(71)出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番35号

(72)発明者 武捨 清

東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番35号 旭電
化工業株式会社内

(72)発明者 藤上 和生文

東京都荒川区東尾久 7 丁目 2 番35号 旭電
化工業株式会社内

(74)代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外 7 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 必須の構成成分として、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基〔式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基(フェニレン基を含む)、 R^3 は水素またはメチル基である〕からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須の構成成分として、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基〔式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニレン基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である〕からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 さらに、反応基Aと反応する、反応基Bを有する線状化合物、および／または硬化触媒を含有することを特徴とする請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であることを特徴とする、請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されることにより得られることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 加水分解性エステル化合物が、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタンおよび炭酸エステルからなる群から選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項4記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物に関する。詳しくは、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更に、その硬化物が耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】有機性素材と無機性素材を組み合わせた複合材料は、さまざまな研究がなされており、工業的にも有機高分子に無機充填剤を複合したり、金属表面を有機高分子で修飾するコーティングの手法等が利用されている。これらの複合材料では、それを構成している素材がミクロンメートルオーダー以上の大きさを持っているため、一部の物性を向上することはできるものの、多くの性能は単純に両者の加算から予想される値を示すに過ぎない。

【0003】一方、近年、各素材のドメインの大きさがナノメートルオーダー、更には、分子レベルで組み合わせられた有機・無機複合材料が盛んに研究されている。このような材料では、各素材としての特性を併せ持つのみならず、加算だけでは予想ができない両者の長所を兼ね備えた、それぞれの素材とは全く異なる新しい機能性材料

となることが期待される。

【0004】このような有機・無機複合材料は、共有結合を介して一方の素材と他方の素材が分子レベルで混合された化学結合型と、一方の素材をマトリックスとして、他方の素材をその中に微細に分散、複合化された混合型がある。この単なる分散・複合化された混合型は、両素材間の強い結合がないために、分離が生じたり、例えば硬化材料として使用した場合、耐熱性、耐溶剤性等の諸物性の向上が不十分な場合がある。

【0005】一方、無機性素材を合成する手法としてゾル・ゲル法がよく利用される。ゾル・ゲル法とは、前駆体分子の加水分解とそれに続く重縮合反応により、架橋した無機酸化物が低温で得られる反応である。このゾル・ゲル法で得られる無機性素材は、短期間でゲル化するなど、保存安定性が悪いという問題がある。日本化学会誌、1998（No.9）、571（1998）には、トリアルコキシアルキルシランのアルキル基の鎖長による縮合速度の相違に着目し、メチルトリメトキシシランの重縮合後に縮合速度の遅いトリアルコキシ長鎖アルキルシランを添加してポリシロキサン中のシラノール基を封止すること、更には、アルミニウム触媒を用いてメチルトリメトキシシランの縮合反応を行い所定の分子量に到達した時点でアセチルアセトンを添加して、反応系中で配位子交換を行い保存安定性の改良を試みている。しかしこれらの方法では保存安定性の改善は不充分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた、ケイ素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ケイ素含有重合体について、その保存安定性等を中心に鋭意検討した結果、必須の構成成分として、特定の反応基を有し、シラノール基を有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ素含有重合体に着目した。

【0008】すなわち本発明は、必須の構成成分として、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基〔式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニレン基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である〕からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ

素含有重合体を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、さらに、反応基Aと反応する、反応基Bを有する線状化合物、および／または硬化触媒を含有することを特徴とする前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であることを特徴とする、前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、ケイ素含有重合体が、加水分解性エステル化合物で処理されることにより得られることを特徴とする前記の硬化性組成物を提供するものである。また本発明は、加水分解性

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ および $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基、 R^2 は炭素数1～9のアルキレン基（フェニレン基を含む）、 R^3 は水素またはメチル基である】からなる群から選ばれる反応基Aを一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基は有さず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、分子量500～100万のケイ素含有重合体が用いられる。この反応基Aはケイ素原子に直接または他の置換基を経由して結合しており、その反応基A同士あるいは他の化合物の反応基（例えば後述する反応基B）と、化学結合を形成する反応をすることができる。ケイ素含有重合体中の、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけは、本発明で用いられるケイ素含有重合体中、一箇所以上あればよく、これら橋かけを有する構造としては、具体的には、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合によって形成される、はしご状（ラダー状）、かご状、環状等の構造を有していることが挙げられ、それらははしご状、かご状、環状等の構造の全てが $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で構成されていてもよく、一部を $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で形成していてもよい。もちろん $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合は複数個繰り返してもよい。

【0010】本発明で用いられるケイ素含有重合体は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基である】を有する場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基【式中、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基である】を有するアルコキシシラン、またはクロロシランの加水分解・縮合反応により得られ、それらアルコキシシランまたはクロロシランと、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロロシランとの混合物を適宜選択し、加水分解・縮合反応することによっても得られる。さらに必要に応じて、アルコール溶媒中で反応させたり、加水分解性エステル化合物で処理してもよい。その他ケイ酸ナト

リウムからナトリウムをイオン交換等で除去後二酸化ケイ素の縮合物を利用することによっても得ることができる。

【0011】 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aである、 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{NH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OCOC}(\text{R}^3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{CN}$ 、 $\text{Si}-\text{R}^2-\text{OH}$ 基を有する本発明のケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロロシラン、または $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロロシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランやクロロシランの混合物を適宜選択し、加水分解・縮合反応することにより得られる。

【0012】上記 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロロシランを用いる反応においては、生成するケイ素含有重合体の無機性を考慮して、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランと、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランやクロロシランを混合して加水分解・縮合反応を行うのが好ましい。

【0013】本発明に用いられる $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロロシランの例を挙げると、分子中に $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを持っていればよく、例えば、（3-アクリロキシプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-アクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、アリルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ブチニルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、2-シアノエチルトリメトキシシラン、3-シアノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-シアノプロピルトリエトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、トリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、およびこれらの各アルコキシの代わりにクロル化物、更には、これらアルコキシシランやクロロシランの水素原子の全部または一部が重水素となっている重水素化合物あるいはフッ素原子となっているフッ素化合物、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するケイ素含有重合体の場合は、反応基A中のケイ素原子に結合している他の

少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるものを含むことが好ましい。

【0014】また、本発明に用いられる、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランやクロロシランの例としては、アセトキシメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、3-ブロモプロビルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロビルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メトキシプロビルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、およびこれらの各アルコキシの代わりにクロル化物、更には、これらアルコキシシランやクロロシランの水素原子の全部または一部が重水素となっている重水素化合物あるいはフッ素原子となっているフッ素化合物、等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、反応基Aが $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基のケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランはアルコキシ基の結合しているケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるものを含むことが好ましい。

【0015】 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランの配合比は、モル比で0:100~100:0が好ましい。より好ましくは、5:95~95:5である。

【0016】また本発明のケイ素含有重合体の、反応基A中のケイ素原子に結合している他の少なくとも2つの置換基が、酸素原子であるのが好ましい。

【0017】上記、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシラン、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランは、所望により他の金属のアルコラートや錯体で処理したり、あるいはそれらと併用して加水分解・縮合反応を行い、ケイ素含有重合体にケイ素以外の金属、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタルなどを組み入れることも

可能である。

【0018】本発明において、アルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、いわゆるゾル・ゲル反応を行えばよく、そのようなゾル・ゲル反応として、無溶媒もしくは溶媒中で、酸または塩基等の触媒で加水分解・縮合反応を行う方法が挙げられる。この時用いられる溶媒は、特に限定されず、具体的には、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*t*-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの1種を用いることも、2種以上を混合して用いることもできる。

【0019】上記アルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、アルコキシシランやクロロシランが、水による加水分解により、シラノール基(SiOH 基)を生成し、この生成したシラノール基同士が、またはシラノール基とアルコキシ基が縮合することにより進む。この反応を進ませるためには、適量の水を加えることが好ましく、水は溶媒中に加えてもよく、触媒を水に溶解して加えてもよい。また、空気中の水分あるいは、溶媒中に含まれる微量の水分によっても加水分解反応は進む。

【0020】上記加水分解・縮合反応で用いられる酸、塩基等の触媒は、加水分解・縮合反応を促進するものであれば、特に限定されず、具体的には、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類；酢酸、*p*-トルエンスルホン酸、リン酸モノイソプロビル等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物類；テトライソプロビルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンエステル類；ジブチル錫ラウレート、オクチル錫酸等の錫カルボン酸塩類；トリフルオロボロン等のホウ素化合物類；鉄、コバルト、マンガン、亜鉛等の金属の塩化物やナフテン酸塩あるいはオクチル酸塩等の金属カルボン酸塩類；アルミニウムトリアセチルアセテート等のアルミニウム化合物等が挙げられ、これらの1種を用いることも、2種以上を併用することもできる。酸触媒を加えて、酸性下(pH7以下)で反応を進ませた後、塩基触媒を加えて中和ないし塩基性下で反応を行う方法が好ましい例として挙げられる。

【0021】加水分解・縮合反応の順序は特に限定されず、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するケイ素含有重合体の場合は、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランと $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランを両者混合して、加水分解・縮合反応を行ってもよく、また $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有さないアルコキシシラン単独で、ある程度加水分解・縮合反応を行った後、 $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基以外の反応基Aを有するアルコキシシランを加えてさらに加水分

解・縮合反応を行ってもよく、その逆にSi-OR¹基以外の反応基Aを有するアルコキシシラン単独で、ある程度加水分解・縮合反応を行った後、Si-OR¹基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランを加えて加水分解・縮合反応を行ってもよい。もちろんSi-OR¹基以外の反応基Aを有するアルコキシシランやクロシランの一種または二種以上の混合物を加水分解・縮合反応してもよい。またSi-OR¹基以外の反応基Aを有さないケイ素含有重合体を得る場合は、Si-OR¹基以外の反応基Aを有さないアルコキシシランやクロシランの一種または二種以上の混合物を加水分解・縮合反応を行えばよい。

【0022】上記加水分解・縮合反応で生成したケイ素含有重合体を得るためには、反応溶媒、水、触媒を除去すればよく、例えば、ブタノール等の溶媒を加えて溶媒抽出後、抽出溶媒を窒素気流下で減圧留去すればよい。また、加水分解・縮合反応後の溶液を、そのままあるいは脱触媒処理を行ってから、加水分解性エステルによる処理さらに硬化性組成物を得るための処理を行ってもよい。

【0023】本発明で用いられるケイ素含有重合体の分子量は、ポリスチレン換算で、重量平均分子量が500から100万であり、好ましくは1000から10万である。500より小さいと望ましい物性が得られず、100万より大きいと、ナノメートルレベル、分子レベルでの複合化ができず、生成物が不均一になったり不透明になったり、充分な物性が得られない。

【0024】本発明で用いられるケイ素含有重合体中の反応基Aの数は、得られるケイ素含有重合体の分子量にもより、特に限定されるものではないが、ケイ素含有重合体1分子当たり1個以上、最高ケイ素原子1個当たり1個必要である。これより少ないと反応性官能基Bを有する線状化合物との化学結合が行われず、これより多いとケイ素含有重合体中の反応基により、いわゆる無機性(無機物性)が少なくなる。

【0025】本発明の必須構成成分の反応基Aを有するケイ素含有重合体は、Si-OH基(シラノール基)を有しないものであるが、特に加水分解性エステル化合物で処理することで、シラノール基を封止でき、保存安定性を著しく改善することができる。加水分解性エステル化合物としては、オルト蟻酸エステル、オルト酢酸エステル、テトラアルコキシメタン、炭酸エステル等を用いることができ、とりわけオルト蟻酸トリアルキルエステル、テトラアルコキシメタン等が好ましい。また加水分解・縮合反応の触媒、温度、反応時間、仕込み量等反応条件を調節することで、Si-OH基を有しないケイ素含有重合体を得ることも可能である。

【0026】加水分解性エステルでの処理方法は、構成成分であるケイ素含有重合体に、またはケイ素含有重合体と溶媒を混合させた状態で、またはケイ素含有重合体

と反応性官能基Bを有する線状化合物と混合させた状態で、またはケイ素含有重合体と反応性官能基Bを有する線状化合物と硬化触媒を混合させた状態で、過剰量の加水分解性エステルを加えればよく、その時攪拌、加熱をすることが好ましい。処理後、窒素気流下、加熱減圧して、未反応の加水分解性エステルを除去すればよい。この処理によって、シラノール基がなくなり、保存安定性がよくなる。もちろんケイ素含有重合体中の反応基の量は、処理することによって影響を受けないようにすることが重要である。

【0027】本発明に用いられる反応基Bを有する線状化合物は制限はないが、ケイ素含有重合体の反応基Aと反応する官能基を有する必要があり、反応基を分子中に1ヶ以上有する低分子化合物、高分子化合物が利用できる。また高分子化合物に適宜、反応基を化学結合させてもよい。反応基Bの例をあげると、H-Si-基、HO-Si-基、R¹O-Si-基、CH₂=C(R¹)-基、CH₂=C(R¹)-R²-基、CH₂=C(R¹)-COO-(R¹)-基、水酸基、エポキシ基、脂環式エポキシ基等が挙げられる〔式中、R¹は炭素数1~5のアルキル基、R²は炭素数1~9のアルキレン基(フェニレン基を含む)、R³は水素またはメチル基である〕。高分子化合物としては、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマー、ポリイミド樹脂、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリイミド樹脂、などがその例として挙げられる。

【0028】本発明で用いられる硬化触媒は、反応基の種類や硬化方法により限定されない。例えば、Si-OR縮合反応用触媒としては、ビス(2-エチルヘキサノエート)スズ、ビス(ネオデカノエート)スズ、ジ-n-ブチルブトキシクロロスズ、ジ-n-ブチルジアセトキシスズ、ジ-n-ブチルジラウリル酸スズ、ジオクチルジラウリル酸スズなどが挙げられる。また、例えばSi-H付加反応用触媒としては、白金-カルボニルビニルメチル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金-オクチルアルデヒド錯体などが挙げられる。これら硬化触媒は2種以上を併用することもできる。

【0029】本発明の硬化性組成物を得るためには、ケイ素含有重合体と、必要に応じて反応基Bを有する線状化合物および/または硬化触媒を混合し、用いた硬化触媒等により加熱等の処理を行う。混合の方法には特に制限はなく、例えばケイ素含有重合体と反応基Bを有する線状化合物を、使用直前に混合する方法、あらかじめ混合しておき硬化反応を行いたい時に硬化触媒を加えて加熱等の処理により硬化させる方法、あらかじめ全部混合しておき硬化反応を行いたいときに加熱等により硬化さ

せる方法などが挙げられる。

【0030】本発明のケイ素含有重合体は、保存中の変性や分子量増加がなく、保存安定性に優れている。特に加水分解性エステル化合物で処理したケイ素含有重合体の保存安定性は特に優れている。

【0031】本発明の硬化性組成物の配合比は、得ようとする硬化物の物性に依じて適宜調節すればよいが、ケイ素含有重合体と反応性基Bを有する線状化合物の両方の特性を併せ持った優れた複合材料とするためには、重量比で、ケイ素含有重合体：線状化合物＝100：0～10 1：99が好ましい。

【0032】本発明の硬化性組成物は、硬化させることにより、無機性素材であるケイ素含有重合体と有機性素材である線状化合物が、共有結合で結合することにより、ナノメートルオーダー更には分子レベルで混合した化学結合型複合材料となる。得られた硬化物は、有機性素材と無機性素材の両方の性質を併せ持ち、特に耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性に優れている。さらに本発明の化学結合型硬化性組成物は、均一で透明なため紫外線等光の透過性がよく、光硬化も可能である。更にまた、耐候性、硬度、耐汚染性、難燃性、耐湿性、ガスバ 20 リヤ性、可撓性、伸びや強度、電気絶縁性、低誘電率性等の力学特性、光学特性、電気特性等に優れた複合材料を得ることができる。

【0033】また、本発明の硬化性成分には、前記必須成分の他に、任意成分として、本発明の目的とする性能を損なわない範囲で、その他の公知の添加剤、充填剤、各種樹脂等も配合することができる。反応基を有するケイ素含有重合体に、各種の有機官能基を結合させ機能付与をすることができる。また、本発明の硬化性組成物またはその硬化物をマトリックスとし、他の有用な化合物を分散させた高機能複合材料を作成することができる。 30

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。尚、実施例中の「部」や「％」は重量によるものである。

合成例1：ケイ素含有重合体A

メチルトリエトキシシラン72部に溶媒として1-ブタノール72部を混合し、70℃まで加温後、0.12％リン酸水溶液22部を滴下した。滴下後、80℃にて1時間反応した。次いで水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、80℃にて1時間反応した。得られた反応液のうち165部に1-ブタノール660部を加えた。これにイオン交換水800部を加えて3回水洗を行った後、窒素気流下、40℃、1330Pa(10mmHg)にて溶媒を留去し、ケイ素含有重合体aを得た。得られたケイ素含有重合体a 40部に、オルトギ酸トリエチル200部を加え、130℃で1時間処理後、窒素気流下、70～90℃、1330Pa(10mmHg)にて、未反応オルトギ酸トリエチル等の揮発性成分を留去し、ケイ素含有重合体Aを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量3700であり、DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。ケイ素重合体Aは40℃保存で30日後の重量平均分子量は3700であり、変化がなかった。

g)にて、未反応オルトギ酸トリエチル等の揮発性成分を留去し、ケイ素含有重合体Aを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量3700であり、DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。ケイ素重合体Aは40℃保存で30日後の重量平均分子量は3700であり、変化がなかった。

【0035】合成例2：ケイ素含有重合体Bの合成
メチルトリエトキシシラン(10部)、フェニルトリメトキシシラン(11部)、および0.032％リン酸水溶液(9.7部)を混合し、10℃にて3時間反応した。更に、エタノール(24部)を加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、30℃にて15分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(130部)を加え、130℃にて1時間攪拌した。その後、吸着剤(協和化学工業製キョワード600S、以下同様)を(0.5部)を加え、100℃にて処理してから吸着剤を濾過して除去後、150℃、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Bを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3300であった。アセトン-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0036】合成例3：ケイ素含有重合体Cの合成
メチルトリエトキシシラン(32部)と0.032％リン酸水溶液(18部)を混合し、10℃にて30分間反応後、ビニルトリメトキシシラン(3部)を加えてから10℃にて30分間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応を中和後、30℃にて15分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(245部)を加え、130℃にて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.2部)を加え、100℃にて処理してから吸着剤を濾過して除去後、80℃、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Cを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は8400であった。DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0037】合成例4：ケイ素含有重合体Dの合成
フェニルトリメトキシシラン(40部)、メチルトリエトキシシラン(29部)、および0.032％リン酸水溶液(35部)を混合し、10℃にて90分間反応後、ビニルトリメトキシシラン(5.9部)を加えてから10℃にて30分間反応した。更に、エタノール(58部)を加え攪拌後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、10℃にて60分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(490部)を加え、130℃にて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.4部)を加え、100℃にて1時間処理してから吸着剤を濾過して除去後、80℃、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Dを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は4200であった。アセトン-d⁶およびCDCl₃を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0038】合成例5：ケイ素含有重合体Eの合成

メチルトリエトキシシラン(16部)と0.032%リン酸水溶液(8.8部)を混合し、10°Cにて1時間反応後、トリエトキシシラン(1.6部)を加えてから10°Cにて2時間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、60°Cにて15分間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(12.3部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を濾過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Eを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3300であった。DMSO-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0039】合成例6：ケイ素含有重合体Fの合成
メチルトリエトキシシラン(7.1部)とフェニルトリメトキシシラン(4部)、および0.032%リン酸水溶液(8.8部)を混合し、10°Cにて1時間反応後、トリエトキシシラン(1.6部)を加えてから10°Cにて2時間反応した。更に、水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液を中和後、30°Cにて1時間反応した。次いで、オルトギ酸トリエチル(12.3部)を加え、130°Cにて1時間攪拌した。その後、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を濾過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Fを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は4900であった。アセトン-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0040】合成例7：ケイ素含有重合体Gの合成
アミノプロピルトリエトキシシラン(2部)と水(0.5部)、およびエタノール(7.9部)を混合し、78°Cにて1時間反応後、メチルトリエトキシシラン(16部)を加えてから78°Cで4時間反応した。次いで、メチルイソブチルケトン(13.5部)を加えて蒸留する。反応液の温度が100°Cに達してから更に2時間攪拌後、減圧して溶媒を留去した。次いで、クロロホルム(150部)、ピリジン(9.5部)を加え、トリメチルクロロシラン(5.4部)を滴下して、50°Cにて4時間反応した。溶媒を減圧留去後、トルエン(43部)を加え、析出した固形分を濾別し、吸着剤(0.1部)を加え、100°Cにて処理してから吸着剤を濾過して除去後、150°C、10mmHgにて揮発成分を留去し、ケイ素含有重合体Bを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は3700であった。

【0041】合成例8：ケイ素含有重合体Hの合成
メチルトリエトキシシラン(27部)、フェニルトリメトキシシラン(10部)、および0.032%リン酸水溶液(18部)を混合し、10°Cにて2時間反応後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和後、40°Cにて40分間反応した。次いで、クロロホルム(100部)を加え、芒硝にて脱水後、ピリジン(24部)を加え、ジメチルビニルクロロシラン(24部)を滴下し1時間反応した。40°Cにて溶媒を減圧留去後、トルエン(100ml)を加え析出した固形分を濾別後、

揮発成分を50°Cにて減圧留去し、ケイ素重合体Hを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は92000であった。アセトン-d⁶およびCDCl₃を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0042】合成例9：ケイ素含有重合体Iの合成
ジメチルビニルクロロシラン(24部)の代わりにジメチルクロロシラン(19部)、最後の減圧留去の温度が100°Cである以外は合成例9と同様に処理して、ケイ素重合体Iを得た。GPCによる分析の結果、重量平均分子量は79000であった。アセトン-d⁶を溶媒とする¹H-NMRによる分析の結果、シラノール基(SiOH基)は検出されなかった。

【0043】実施例1

ケイ素含有重合体A(7部)、シラノール末端ジフェニルシクロヘキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(3部)、および硬化触媒としてジブチルジアセトキシスズ(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、“室温→(10°C/分)→150°C×10分→(10°C/分)→200°C×10分→(10°C/分)→250°C×4時間”にて硬化し、透明なフィルムを得た。フィルムは濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0044】実施例2

ケイ素含有重合体B(7部)、シラノール末端ジフェニルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリマー(3部)、および硬化触媒としてジブチルジアセトキシスズ(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、“室温→(10°C/分)→150°C×10分→(10°C/分)→200°C×10分→(10°C/分)→250°C×4時間”にて硬化し、透明なフィルムを得た。フィルムは濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0045】実施例3

ケイ素含有重合体C(5部)、H末端ポリジメチルシロキサン(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。フィルムは濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0046】実施例4

ケイ素含有重合体C(5部)、ケイ素含有重合体E(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。フィルムは濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0047】実施例5

ケイ素含有重合体D(5部)、ケイ素含有重合体F(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150°Cにて2時間加熱

し、青色透明なフィルムを得た。得られたフィルムは、濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0048】実施例6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂アデカレジンEP-4100〔旭電化工業（株）製、エポキシ当量190〕に、ケイ素含有重合体Gを、活性水素当量がエポキシ当量の95%になるように添加し、冷却しながら混合した。約1分間攪拌を行い、ガラス板上に塗り付け、その上にアルミニウム箔をはりつけて60℃で1時間、その後120℃で4時間、硬化処理を行った。硬化物は、均一であり、さらに耐熱性良好であった。

【0049】実施例7

* ケイ素含有重合体H(5部)、ケイ素含有重合体I(5部)、および白金カルボニルビニルメチルシロキサン溶液(0.01部)を混合して、透明な硬化性組成物を得た。この硬化性組成物をガラス板上に滴下後、150℃にて2時間加熱し、透明なフィルムを得た。得られたフィルムは可撓性がやや不足していたが、濁り等なく均一で透明性に優れていた。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、安定性、透明性、硬化性能に優れ、更にその硬化物が、耐熱性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐候性、光学特性、電気特性などの諸物性に優れた硬化性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 末吉 孝
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内
(72)発明者 笠井 隆史
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電
化工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CC032 CC182 CD002 CF002
CH022 CK022 CL002 CM042
CP031 CP032 CP041 CP051
CP061 CP091 CP141 EE016
EG046 EX016 EZ006 EZ046
FD142 FD156 GH00 GP00
4J035 CA022 CA05U CA052 CA062
CA10M CA132 CA142 CA192
CA202 EA01 EB01 FB01